

7)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-194497
 (43)Date of publication of application : 10.07.2002

(51)Int.Cl. C22C 38/00
 C21C 7/04
 C21C 7/06
 C21C 7/076
 C22C 33/04
 C22C 38/06

(21)Application number : 2000-388652
 (22)Date of filing : 21.12.2000

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD
 (72)Inventor : NISHI TAKAYUKI

(54) Si KILLED STEEL AND ITS PRODUCTION METHOD

(57)Abstract: PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing Si killed steel by which the total oxygen concentration in Si killed steel can be reduced to ≤ 15 ppm, and Si killed steel produced by using the method. SOLUTION: The steel contains, by mass, 0.05 to 4.0% [Si], $\leq 0.0030\%$ [Al], $\leq 0.0002\%$ [Ca], $\leq 0.0002\%$ [Mg], $\leq 0.0010\%$ [Ti], $\leq 0.0001\%$ [Zr], $\leq 0.0005\%$ [REM] and $\leq 0.0015\%$ T [O]. In the method for producing Si killed steel by incorporating 0.05 to 4.0% Si into molten steel, and performing slag refining, the slag used in the slag refining contains one or more kinds selected from Na₂O, K₂O, Li₂O and ZrO₂ by $\leq 10\%$ as the total concentration, the basicity of the slag (the mass ratio of CaO/SiO₂) is ≤ 2.0 , the concentration of Al₂O₃ is $\leq 10\%$, the concentration of MgO is $\leq 20\%$, and the total concentration of FeO and MnO is $\leq 8\%$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.06.2003
 [Date of sending the examiner's decision of rejection] 01.03.2005
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

7)

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Si killed steel which was excellent in mass % in steel at the dergency characterized by containing 0.0005% or less 0.0010% or less 0.0002% or less 0.0002% or less 0.0030% or less [Si]:0.05~4.0% 0.0001% or less and [aluminum]:[calcium]:[Mg]:[Ti]:[Zr]:[REM]:T[O]:0.0015% or less.

[Claim 2] It is the approach of carrying out and manufacturing Si killed steel by slag refining, 0.05~4.0 mass % content about Si in molten steel. The slag used in the case of said slag refining contains Na₂O, K₂O, Li₂O, and more than a kind of ZrO₂ below 10 mass % with sum density. Slag basicity (CaO/SiO₂ mass ratio): The manufacture approach of Si killed steel characterized by being 2.0 or less, below aluminum2O₃ concentration:10 mass %, below MgO concentration:20 mass %, and below sum density:8 mass % of FeO and MnO.

Al₂O₃

[Translation done.]

[Si]: 0.05 ~ 4.0%
[Al]: 0.0030% or less
[Ca]: 0.0002% or less
[Mg]: 0.0002% or less
[Ti]: 0.0010% or less
[Zr]: 0.0001% or less
[REM]: 0.0005% or less
T[O]: 0.0015% or less

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-194497

(P2002-194497A)

(43) 公開日 平成14年7月10日 (2002.7.10)

(51) Int.Cl.
 C 22 C 38/00
 C 21 C 7/04
 7/06
 7/076
 C 22 C 33/04

識別記号
 3 0 1

F I
 C 22 C 38/00
 C 21 C 7/04
 7/06
 7/076
 C 22 C 33/04

テマコード(参考)
 3 0 1 Z 4 K 0 1 3
 B
 A
 K

審査請求 未請求 請求項の数 2 OL (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-388652(P2000-388652)

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(22) 出願日 平成12年12月21日 (2000.12.21)

(72) 発明者 西 隆之

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

住友金属工業株式会社内

(74) 代理人 100081352

弁理士 広瀬 章一

F ターム(参考) 4K013 AA07 BA08 CB09 DA03 DA10
EA01 FA05 FA06

(54) 【発明の名称】 S i 脱酸鋼とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 S i 脱酸鋼中の全酸素濃度を 1.5 ppm 以下に低減できる S i 脱酸鋼の製造方法とこの方法を使用して製造された S i 脱酸鋼を提供する。

【解決手段】 (1) 鋼中に質量%で [S i] : 0.05~4.0%、[Al] : 0.0030%以下、[Ca] : 0.0002%以下、[Mg] : 0.0002%以下、[Ti] : 0.0010%以下、[Zr] : 0.0001%以下、および [REM] : 0.0005%以下、T [O] : 0.0015%以下含有する。 (2) 溶鋼中に S i を 0.05~4.0 質量% 含有させてスラグ精錬によって S i 脱酸鋼を製造する方法であって、前記スラグ精錬の際に使用するスラグが Na₂O、K₂O、Li₂O および ZrO₂ の一種以上を合計濃度で 10 質量% 以下含有し、スラグ塩基度 (CaO/SiO₂ 質量比) : 2.0 以下、Al₂O₃ 濃度 : 10 質量% 以下、MgO 濃度 : 20 質量% 以下、FeO と MnO との合計濃度 : 8 質量% 以下である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 鋼中に質量%で [Si] : 0.05~4.0%、 [Al] : 0.0030%以下、 [Ca] : 0.0002%以下、 [Mg] : 0.0002%以下、 [Ti] : 0.0010%以下、 [Zr] : 0.0001%以下、 および [REM] : 0.0005%以下、 T [O] : 0.0015%以下含有することを特徴とする清浄性に優れた Si 脱酸鋼。

【請求項2】 溶鋼中に Si を 0.05~4.0 質量% 含有させてスラグ精錬によって Si 脱酸鋼を製造する方法であって、前記スラグ精錬の際に使用するスラグが Na₂O、 K₂O、 Li₂O および ZrO₂ の一種以上を合計濃度で 10 質量% 以下含有し、スラグ塩基度 (CaO/SiO₂ 質量比) : 2.0 以下、 Al₂O₃ 濃度 : 10 質量% 以下、 MgO 濃度 : 20 質量% 以下、 FeO と MnO との合計濃度 : 8 質量% 以下であることを特徴とする Si 脱酸鋼の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、鋼中の全酸素濃度を極めて低く低減できる Si 脱酸鋼とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 Si 脱酸鋼は、 Si が鋼材としての必要成分であると同時に、溶鋼中での酸素との親和力が大きく鋼を脱酸する機能を有することから、広く用いられている。一般に Si 脱酸鋼の鋼中の Si 濃度は Al 脱酸鋼の Al 濃度に対して数倍ないし数十倍高いが、鋼中の全酸素濃度は Al 脱酸鋼よりも高くなる。

【0003】 一方、 Al 脱酸鋼は、脱酸速度が大きく到達する全酸素濃度も低く、かつ Al 添加量で制御できるという特徴を有するが、全酸素濃度として検出される酸素は、酸化物系介在物となって残留しているものが大部分であり、高い加工性や疲労特性、結晶粒制御や表面性状を要求される清浄鋼では、 Si 脱酸鋼が使用されてきた。

【0004】 Si 脱酸鋼は、全酸素濃度が高いものが多い。しかし、検出される酸素は、酸化物系介在物を形成するものと、溶存している状態のもの、または後の熱処理等で微細酸化物として析出するものとが、それぞれ大略半分程度である。

【0005】 前者の酸化物系介在物については、上述の鋼質に悪影響を及ぼさないような組成・形態に調整する、いわゆる介在物形態制御を行うことにより無害化を図ることが一般的である。しかしながら、このような介在物形態制御を行うには、溶鋼組成、スラグ組成、精錬温度およびそれを実現する精錬プロセスが開発・適用されており、さらなる鋼質の向上には新たな着想に基づく介在物の低減と組成・形態を制御する方法が望まれていた。

【0006】 後者の溶存酸素は、後の熱処理等の工程で析出する可能性があるため、低い方が望ましかった。そのため、 Si 脱酸にはスラグと溶鋼との反応を利用して全酸素濃度を下げる必要となり、取鍋スラグの組成制御がより積極的に行われる。すなわち、転炉等の製鋼炉より出鋼される段階で Si を添加して溶鋼の脱酸のみならずスラグ中の低級酸化物を還元したり、取鍋に流出するスラグを低減したり、あるいは媒溶剤として生石灰、ドロマイト、珪砂、萤石等を添加するなどの方法により取鍋スラグ組成の制御が行われている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、これらの方法で得られた鋼中の全酸素濃度は比較的高く、介在物を十分低減できる技術ではなかった。

【0008】 すなわち、 Si 脱酸鋼ではスラグ精錬を行っても、なお除去できる酸素濃度には限界があり、これを下げるためには鋼中に強脱酸元素である Al、 Ca、 Mg、 Ti、 Zr、 希土類元素 (La、 Ce、 Nd 等) を意味する。以下 REM と略記し、濃度は左記元素の合計 (質量%) で表す) を微量ではあっても添加制御またはスラグ精錬によって制御する必要があった。

【0009】 また、全酸素濃度に寄与する酸化物系介在物を加工性や疲労特性といった鋼質に悪影響を及ぼさないよう延性組成に制御するには、精錬段階で溶鋼組成やスラグ組成を調整して鋼中の酸素濃度を上げるような操作が必要となり、結果として全酸素濃度は 0.0015 質量% を上回ることになり、鋼の低酸素化には限界があった。

【0010】 本発明の目的は、 Si 脱酸鋼中の全酸素濃度を 0.0015 質量% (以下、 15 質量 ppm または単に 15 ppm ともいう) 以下に低減できる Si 脱酸鋼とその製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】 Si 脱酸鋼で従来にない清浄性を得るためにには、鋼中に強脱酸元素である Al、 Ca、 Mg、 Ti、 Zr、 および REM が一定濃度以下の可及的少量しか含まれない状態で全酸素濃度を減少させることができなければ、酸化物系介在物量を低減でき、しかも溶存酸素量も低減が可能となり、介在物形態制御も行うことができる。

【0012】 本発明者は、以上の着想を基に、 Si 脱酸鋼中の全酸素濃度を 15 ppm 以下に低減できる製造方法を検討した結果、下記の知見を得た。

(A) 溶鋼中の Si と酸素の親和力は、 Al と比較して小さく目標の全酸素濃度まで低減するのは困難である。

(B) しかし、 Si 脱酸で生成する脱酸生成物を複合酸化物として安定な状態にすることにより、取鍋スラグ中の SiO₂ 活量を充分に低い状態にし、溶鋼中の全酸素濃度を低下することができる。

(C) Na₂O、 K₂O または Li₂O 等の

アルカリ金属酸化物は、強塩基性を示す成分であり、 S_iO_2 と容易に複合酸化物を形成しやすい性質を有し、スラグ中にあっては S_iO_2 の活量を引き下げる成分としての機能を発揮する。

【0015】また ZrO_2 は、それ自身は安定な酸化物であるが、アルカリ金属の酸化物と同様に S_iO_2 との複合酸化物を形成しやすい性質を有し、スラグ中にあっては S_iO_2 の活量を引き下げる成分としての機能を発揮する。

【0016】本発明は、以上の知見に基づいてなされたもので、その要旨は、下記のとおりである。

(1) 鋼中に質量%で $[S_i]$: 0.05~4.0%、 $[A_1]$: 0.0030%以下、 $[Ca]$: 0.0002%以下、 $[Mg]$: 0.0002%以下、 $[Ti]$: 0.0010%以下、 $[Zr]$: 0.0001%以下、および $[REM]$: 0.0005%以下、 $T[O]$: 0.0015%以下含有することを特徴とする清浄性に優れた S_i 脱酸鋼。

【0017】(2) 溶鋼中に S_i を0.05~4.0質量%含有させてスラグ精錬によって S_i 脱酸鋼を製造する方法であって、前記スラグ精錬の際に使用するスラグが Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O および ZrO_2 の一種以上を合計濃度で10質量%以下含有し、スラグ塩基度(CaO/SiO_2 質量比) : 2.0以下、 Al_2O_3 濃度: 10質量%以下、 MgO 濃度: 20質量%以下、 FeO と MnO との合計濃度: 8質量%以下であることを特徴とする S_i 脱酸鋼の製造方法。

【0018】

【発明の実施の形態】 $[S_i]$: 0.25質量% (以下、単に%表示で質量%を示す)、 $[C]$: 0.70~0.80%含有する質量15kgの溶鋼を保持が可能であり、鋼中の全酸素濃度および微量の強脱酸元素濃度を調整可能な試験装置にて実験を行った。全酸素濃度の調整には、小型の試験装置で可能となる減圧下C脱酸処理を行い、微量の強脱酸元素濃度の調整には、濃度が高い領域では合金成分の添加量を調整し、低い領域では添加した合金や耐火物からの汚染がないように配慮した。

【0019】このようにして得られた鋼中の全酸素濃度が低く、かつ強脱酸元素が調整された S_i 脱酸鋼は、130mm ϕ の丸鉄片を5.5mm ϕ の丸棒まで圧延した。全酸素濃度および清浄性と介在物の組成とを調査した。清浄性は、圧延長手方向の幅1μm以上の介在物個数を16.5mm²の視野内で計数し、その計数値Nと、同様の方法で作成した全酸素濃度: 20~30ppmの従来試料の計数平均値 N_o との介在物個数比(N/N_o)を指標とした。

【0020】介在物組成は、清浄度を測定した試料中に観察される幅1μm以上の介在物を無作為に20個選び、エネルギー分散型のX線マイクロアナライザーで分析を行いその平均値から求めた。

【0021】図1は、鋼中の全酸素濃度と介在物個数比(N/N_o)との関係を示すグラフである。なお、この試験における鋼の強脱酸元素濃度は、 $[A_1]$: 0.0001~0.0009%、 $[Ca]$: 0.00005~0.00018%、 $[Mg]$: 0.0001%以下、 $[Ti]$: 0.0001~0.0004%、 $[Zr]$: 0.0001%以下、 $[REM]$: 0.0005%以下であった。

【0022】同図に示すように、鋼中の全酸素濃度が0.0015%未満となると、介在物個数比が減少する。この理由は、幅1μm以上の介在物量が減少したこと、および介在物の幅が1μm未満のより微細なものにシフトしたこと、によるものと考えられる。幅1μm以上の介在物個数が減少することにより、加工性の向上や疲労特性の向上が期待できる。

【0023】次に同じ試験装置にて以下の手順で実験を行った。

(1) $[S_i]$: 0.25%、 $[C]$: 0.75%含有する鋼を使用して、全酸素濃度が0.0011~0.0013%になるようにあらかじめ調整した。

(2) 上記強脱酸元素をそれぞれ所定量添加して濃度を調整したときの、介在物組成を調査した。なお、介在物組成の調査は、強脱酸元素を添加後所定時間保証した後の溶鋼をポンプサンプルにて汲み上げ採取したサンプルを使用して行った。また、サンプル中の介在物の内で基本組成が S_iO_2 からなる介在物を無作為に20個選択し、その介在物中の各元素濃度を分析しその平均値をもとめ、その酸化物に換算して示した。 Ti の酸化物については TiO_2 に換算した。 $[REM]$ については、分析をより確実に行えるように添加金属として Ce を用いたが、その金属濃度を $[REM]$ と表記している。一方、この酸化物は Re_2O_3 と表記している。

【0024】図2は、鋼中の $[A_1]$ 濃度と介在物中の Al_2O_3 濃度との関係を示すグラフである。なお、エラーバーは異常値を除いた最大値および最小値である(以下の図3~7も同様である)。

【0025】同図に示すように、鋼中の $[A_1]$ 濃度が0.003%以下では、介在物中の Al_2O_3 濃度が低く、特に0.001%以下では Al_2O_3 濃度が顕著に低い。一方、鋼中の $[A_1]$ 濃度が0.003%を超えると、介在物中の Al_2O_3 濃度は平均値および最大値とも著しく高くなる。

【0026】図3は、鋼中の $[Ca]$ 濃度と介在物中の CaO 濃度との関係を示すグラフである。同図に示すように、鋼中の $[Ca]$ 濃度が0.0002%以下では、介在物中の CaO 濃度が低く、極端に高い CaO 濃度を有する S_iO_2 系介在物は観察されない。一方、鋼中の $[Ca]$ 濃度が0.0002%を超えると、介在物中の CaO 濃度が平均値および最大値ともに著しく高くなる。

【0027】図4は、鋼中の[Mg]濃度と介在物中のMgO濃度との関係を示すグラフである。同図に示すように、鋼中の[Mg]濃度が0.0002%以下では、介在物中のMgO濃度が低く、極端に高いMgO濃度を有するSiO₂系介在物は観察されない。一方、鋼中の[Mg]濃度が0.0002%を超えると、介在物中MgO濃度が平均値および最大値ともに著しく高くなる。

【0028】図5は、鋼中の[Ti]濃度と介在物中のTiO₂濃度との関係を示すグラフである。同図に示すように、鋼中の[Ti]濃度が0.001%以下では、介在物中のTiO₂濃度が低く、極端に高いTiO₂濃度を有するSiO₂系介在物は観察されない。一方、鋼中の[Ti]濃度が0.001%を超えると、介在物中のTiO₂濃度が平均値および最大値ともに著しく高くなる。

【0029】図6は、鋼中の[Zr]濃度と介在物中のZrO₂濃度との関係を示すグラフである。同図に示すように、鋼中の[Zr]濃度が0.0001%以下では、介在物中のZrO₂濃度が低く、極端に高いZrO₂濃度を有するSiO₂系介在物は観察されない。一方、鋼中の[Zr]濃度が0.0001%を超えると、介在物中のZrO₂濃度が平均値および最大値ともに著しく高くなる。

【0030】図7は、鋼中の[REM]濃度と介在物中のRE₂O₃濃度との関係を示すグラフである。同図に示すように、鋼中の[REM]濃度が0.0005%以下では、介在物中のRE₂O₃濃度が低く、極端に高いRE₂O₃濃度を有するSiO₂系介在物は観察されない。一方、鋼中の[REM]濃度が0.0005%を超えると、介在物中のRE₂O₃濃度は平均値および最大値ともに著しく高くなる。

【0031】次に鋼中の[Si]濃度について述べる。
[C] : 0.75%、[Mn] : 0.50%含有する鋼を使用して、種々の鋼中の[Si]濃度になるようにSi脱酸して鋼中の全酸素濃度(T[O])が0.0011~0.0013%になるように、前記試験装置を用いてサンプルを試作した。比較サンプルとして、鋼中の[A1]濃度が0.0031~0.0035%になるようA1添加し、T[O]が0.0011~0.0013%となるように同様に試作した。この両者の試作サンプルの清浄度を比較した。清浄性は、上記サンプルを圧延加工後に圧延長手方向の幅1μm以上の介在物個数を16.5mm²の視野内で計数し、その計数値Nと、上記比較サンプルを圧延加工後に同様に計数した計数平均値N_oとの介在物個数比(N/N_o)を指標とした。

【0032】なお、この試験における鋼中の強脱酸元素濃度は、[A1] : 0.0001~0.0009%、[Ca] : 0.00005~0.00018%、[Mg] : 0.0001%以下、[Ti] : 0.0001~0.0004%、[Zr] : 0.0001%以下、[R

EM] : 0.0005%以下であった。

【0033】図8は、鋼中の[Si]濃度と介在物個数比との関係を示すグラフである。同図に示すように、鋼中に強脱酸元素として[A1]を含有する鋼と比較して、鋼中の[Si]濃度が0.05~4.0%の広い範囲に渡って、介在物個数比が1未満であり清浄性が良好である。なお、鋼中の[Si]濃度が0.05%未満では、Si脱酸が弱くなり、実質的にSi脱酸とはいえない。

【0034】また、[Si]濃度が4.0%を超えると、Si脱酸の影響が強くなり、実質微量の強脱酸元素の影響が少なくなる。鋼中の[Si]濃度の好適範囲は、0.10~2.0%である。

【0035】鋼中の[C]濃度は、1.2%以下が望ましい。1.2%を超えるとSi脱酸に影響するおそれがある。次に、15kg溶鋼規模試験装置を使用して、鋼中の全酸素濃度を低減させることを目的とした取鍋精錬実験を下記の手順で行った。

【0036】(1) 溶鋼組成としてC : 0.45~0.55%、Mn : 0.45~0.55%、全酸素 : 0.003~0.0050%含有するSi未添加鋼を1520~1550℃で溶解した。ここに種々の組成に配合したフラックスを添加した後、さらに種々の量のSiをFe-Si合金の形態で添加し、スラグ組成が溶鋼中の全酸素濃度に及ぼす影響を調査した。

【0037】(2) スラグ組成の基本成分はCaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-CaF₂であり、そこにNa₂O、K₂OおよびLi₂Oをそれぞれの炭酸塩の試薬で、ZrO₂を酸化物の試薬で配合した。

【0038】図9は、スラグ中の(アルカリ金属酸化物)の配合量と溶鋼中の全酸素濃度との関係を示すグラフである。なお、基本スラグ組成は(CaO) : 33~40%、(SiO₂) : 33~40%、(Al₂O₃) : 2~5%、(MgO) : 12~15%、(CaF₂) : 2~5%および不可避的に含まれる(FeO)、(MnO)およびその他不純物である。

【0039】また、このとき溶鋼中の[Si]濃度は0.15~0.18%の範囲である。図9に示すように、(Na₂O)、(K₂O)および(Li₂O)の(アルカリ金属酸化物)の配合量を増加させると溶鋼中の全酸素濃度が無配合に比べて低減し、上記アルカリ金属酸化物の合計濃度が10%でその低減効果は飽和する。

【0040】また、合計濃度が10%を越えて配合すると、スラグからの蒸発物が著しく増加することが観察され、蒸発により(アルカリ金属酸化物)濃度が減少し、実験後の組成は配合量の1/2~1/3まで減少した。

【0041】図10は、スラグ中の(ZrO₂)の配合量と溶鋼中の全酸素濃度との関係を示すグラフである。なお、基本スラグ組成は(CaO) : 33~40%、(SiO₂) : 33~40%、(Al₂O₃) : 2~5%

%、(MgO) : 1.2~1.5%、(CaF₂) : 2~5%および不可避的に含まれる(FeO)、(MnO)およびその他不純物である。

【0042】また、このときの溶鋼中の[Si]濃度は0.15~0.18%の範囲である。図10に示すように、ZrO₂を添加すると溶鋼中の全酸素濃度は無配合に比べて低減し、ほぼ10%でその低減効果は飽和した。また10%を越えて配合するとスラグの固化が観察された。

【0043】図11は、スラグ中の(ZrO₂)配合量をパラメータとしたスラグ中の(Na₂O)濃度と溶鋼中の全酸素濃度との関係を示すグラフである。なお、基本スラグ組成は(CaO) : 33~40%、(SiO₂) : 33~40%、(Al₂O₃) : 2~5%、(MgO) : 1.2~1.5%、(CaF₂) : 2~5%および不可避的に含まれる(FeO)、(MnO)およびその他不純物である。

【0044】また、このときの溶鋼中の[Si]濃度は0.15~0.18%の範囲である。図11に示したように、(Na₂O)および(ZrO₂)の合計濃度が10%以下の領域で、(Na₂O)および(ZrO₂)の配合量の増加にともない溶鋼中の全酸素濃度が低減した。

【0045】また同図に示すように、(ZrO₂)の配合量が多いほど、より溶鋼中の全酸素濃度が低くなつた。この結果から、Na₂O、K₂OおよびLi₂Oの蒸発損失を抑制しながらさらに溶鋼中の全酸素濃度を下げるには、ZrO₂との複合添加が有効であることがわかった。

【0046】次に、15kg溶鋼規模試験装置を使用して、Na₂O、K₂O、Li₂OおよびZrO₂添加が有効に機能する溶鋼中の[Si]濃度を調査することを目的とした取鍋精錬実験を下記の手順で行った。

【0047】(1) 溶鋼組成としてC : 0.45~0.55%、Mn : 0.45~0.55%、全酸素 : 0.03~0.050%含有するSi未添加鋼を1520~1550°Cで溶解した。ここに種々の組成に配合したフラックスを添加した後、さらに種々の量のSiをFe-Si合金の形態で添加し、スラグ組成が溶鋼中の全酸素濃度に及ぼす影響を調査した。

【0048】(2) スラグ組成の基本成分はCaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-CaF₂であり、そこにNa₂O、K₂OおよびLi₂Oをそれぞれの炭酸塩の試薬で、ZrO₂を酸化物の試薬で配合した。

【0049】図12は、(Na₂O) : 5%、(Li₂O) : 1%および(ZrO₂) : 1%になるように配合したスラグを使用または使用しないときの溶鋼中の[Si]濃度と溶鋼中の全酸素濃度との関係を示すグラフである。

【0050】なお、スラグ組成は塩基度(CaO/SiO₂質量比) : 0.9~0.95、(Al₂O₃) : 4~

5%、(MgO) : 1.0~1.2%、(CaF₂) : 3%、(FeO)と(MnO)の合計濃度 : 2~3%の範囲であった。

【0051】図12に示すように、(Na₂O) : 5%、(Li₂O) : 1%および(ZrO₂) : 1%になるように配合したスラグを使用した場合(●)は、これを配合しない場合(○)に比べて溶鋼中の[Si]濃度が4.0%以下で全酸素濃度の低減効果が顕在化し、溶鋼中の[Si]濃度が0.1~1.5%の範囲でその低減効果が顕著となった。

【0052】一方、溶鋼中の[Si]濃度が0.05%未満では、Si脱酸そのものの効果が明確でなかった。次に、15kg溶鋼規模試験装置を使用して、Na₂O、K₂O、Li₂OおよびZrO₂の添加が有効に機能するスラグ組成を調査することを目的とした取鍋精錬実験を下記の手順で行った。

【0053】(1) 溶鋼組成としてC : 0.65~0.75%、Mn : 0.40~0.50%、全酸素 : 0.025~0.040%含有するSi未添加鋼を1520~1550°Cで溶解した。ここに種々の組成に配合したフラックスを添加した後、さらに種々の量のSiをFe-Si合金の形態で添加し、スラグ組成が溶鋼中の全酸素濃度に及ぼす影響を調査した。

【0054】(2) スラグ組成の基本成分はCaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-CaF₂であり、そこにNa₂O、K₂OおよびLi₂Oをそれぞれの炭酸塩の試薬で、ZrO₂を酸化物の試薬で配合した。

【0055】図13は、(Na₂O) : 5%、(Li₂O) : 1%および(ZrO₂) : 1%になるように配合したスラグを使用または使用しないときのスラグ塩基度(CaO/SiO₂質量比)と溶鋼中の全酸素濃度との関係を示すグラフである。

【0056】なお、このときのスラグ組成は(Al₂O₃) : 4~5%、(MgO) : 1.0~1.2%、(CaF₂) : 3%、(FeO)と(MnO)との合計濃度 : 2~3%であり、溶鋼中の[Si]濃度は0.15~0.18%の範囲であった。

【0057】図13に示すように、(Na₂O) : 5%、(Li₂O) : 1%および(ZrO₂) : 1%になるように配合したスラグを使用した場合(●)は、使用しない場合(○)に比べてスラグ塩基度(CaO/SiO₂質量比)が2.0以下で全酸素濃度の低減効果が顕在化し、スラグ塩基度(CaO/SiO₂質量比)が低くなるほどその低減効果が顕著になった。

【0058】一方、スラグ塩基度(CaO/SiO₂質量比)が0.35未満になるとルツボに使用したMgO耐火物の溶損が激しくなるおそれがあり、0.35以上がほしい。

【0059】スラグ塩基度(CaO/SiO₂質量比)のさらに望ましい範囲は0.5~1.0の範囲である。

図14は、(Na₂O) : 5%、(Li₂O) : 1%および(ZrO₂) : 1%になるように配合したスラグを使用または使用しないときのスラグ中の(A₁₂O₃)濃度と溶鋼中の全酸素濃度との関係を示すグラフである。

【0060】なお、このときのスラグ組成はスラグ塩基度(CaO/SiO₂質量比) : 0.9~0.95、(MgO) : 1.0~1.2%、(CaF₂) : 3%、(FeO)と(MnO)との合計濃度: 2~3%であり、溶鋼中の[Si]濃度は0.15~0.18%の範囲であった。

【0061】図14に示すように、(Na₂O) : 5%、(Li₂O) : 1%および(ZrO₂) : 1%になるように配合したスラグを使用した場合(●)は、使用しない場合(○)に比べてスラグ中の(A₁₂O₃)濃度が10%以下で全酸素濃度の低減効果が顕在化し、(A₁₂O₃)濃度が5%以下でその低減効果が顕著になった。

【0062】なお、実際の製鋼スラグにあっては、スラグ中の(A₁₂O₃)濃度は耐火物、媒溶剤あるいは成分調整のための合金鉄中に含まれる少量のAlの酸化によって不可避的に変化するため下限を限定することは困難である。

【0063】図15は、(Na₂O) : 5%、(Li₂O) : 1%および(ZrO₂) : 1%になるように配合したスラグを使用または使用しないときのスラグ中の(MgO)濃度と溶鋼中の全酸素濃度との関係を示すグラフである。

【0064】なお、このときのスラグ組成はスラグ塩基度(CaO/SiO₂質量比) : 0.9~0.95、(A₁₂O₃) : 3~4%、(CaF₂) : 3%、(FeO)と(MnO)との合計濃度: 2~3%であり、溶鋼中の[Si]濃度は0.15~0.18%の範囲であった。

【0065】図15に示すように、(Na₂O) : 5%、(Li₂O) : 1%および(ZrO₂) : 1%になるように配合したスラグを使用した場合(●)は、使用しない場合(○)に比べてスラグ中の(MgO)濃度が2%以下で全酸素濃度の低減効果が顕在化する。

【0066】なお、スラグ中の(MgO)濃度が5%未満でも本発明の効果は維持されているものと考えられるが、実際の製鋼スラグにあっては、スラグ中の(MgO)は耐火物の溶損防止の観点から必要な構成成分と考えられスラグ中の(MgO)濃度の下限濃度は5%が望ましい。

【0067】図16は、(Na₂O) : 5%、(Li₂O) : 1%および(ZrO₂) : 1%になるように配合したスラグを使用または使用しないときのスラグ中の(FeO)と(MnO)との合計濃度と溶鋼中の全酸素濃度との関係を示すグラフである。

【0068】なお、このときのスラグ組成はスラグ塩基度(CaO/SiO₂質量比) : 0.9~0.95、

(A₁₂O₃) : 3~4%、(CaF₂) : 3%、(MgO) : 1.0~1.3%であり、溶鋼中の[Si]濃度は0.15~0.18%の範囲であった。

【0069】図16に示すように、(Na₂O) : 5%、(Li₂O) : 1%および(ZrO₂) : 1%になるように配合したスラグを使用した場合(●)は、使用しない場合(○)に比べてスラグ中の(FeO+MnO)濃度が8%以下で全酸素濃度の低減効果が顕在化する。

【0070】なお、スラグ中の(CaF₂)濃度については、本発明の全酸素濃度の低減効果に影響を及ぼさないため、適正濃度範囲を特に定めない。

【0071】

【実施例1】70質量トン容量の転炉を用いて脱炭終了後、転炉出鋼時にSiおよびMnを添加し、さらにスラグ組成を調整後、スラグ精錬によりSi脱酸処理を行った。

【0072】スラグ精錬のときの溶鋼組成は、[C] : 0.65~0.85%、[Mn] : 0.40~0.60%、および[Si] : 0.18~0.25%であった。また、スラグ組成は、転炉滓の除滓、媒溶剤添加、取鍋耐火物溶損および脱酸剤の添加により調整した。

【0073】なお、スラグ中へのNa₂OおよびZrO₂の添加は媒溶剤の添加の段階で同時に行った。Na₂O源としてソーダ灰を使用し、SiO₂を主成分とする珪砂と予め所定量になるよう混合して添加した。またZrO₂源として廃ジルコンレンガを適当な粒径に碎いたものを媒溶剤として添加した。

【0074】Na₂OおよびZrO₂を添加した本発明例のスラグの組成は、塩基度(CaO/SiO₂質量比) : 0.80~0.95、(Na₂O) : 4%、(ZrO₂) : 1%、(A₁₂O₃) : 3~4%、(MgO) : 9~15%、(FeO)と(MnO)との合計濃度: 2.0~5.0%および不可避的不純物であった。

【0075】一方、Na₂OおよびZrO₂を添加していない比較例のスラグの組成は、塩基度(CaO/SiO₂質量比) : 0.80~0.95、(Na₂O) : 0.1%以下、(ZrO₂) : 0.1%以下、(A₁₂O₃) : 3~4%、(MgO) : 9~15%、(FeO)と(MnO)との合計濃度: 2.0~5.0%および不可避的不純物であった。

【0076】スラグ精錬された溶鋼は、常法の連続铸造法にて連続铸造された。連続铸造後、さらに熱間圧延および鍛造を経て、17mmの条鋼素材に圧延された段階で、適当な部位より7箇所採取し、鋼中の全酸素濃度他の測定を行った。

【0077】全酸素濃度他の測定値は、各7箇所の平均値とそのバラツキ(最大値および最小値)を求めた。図17は、(Na₂O) : 4%および(ZrO₂) : 1%になるように配合したスラグと配合しない場合における鋼中の全酸素濃度との関係を示すグラフである。

【0078】同図に示すように、本発明例では鋼中の全酸素濃度を15ppm以下にすることができた。一方、比較例では鋼中の全酸素濃度が15ppmを超えた結果となった。

【0079】

【実施例2】鋼中の[S i]濃度が0.15~0.25%、[C]濃度が0.65~0.85%の鋼を実施例1のスラグ精錬方法で溶製し、全酸素濃度(T[O])が0.0011~0.0015%になるように製造した鋼を、連続鋳造し、熱間圧延および鍛造を経て、5.5mmøの線材に加工して、そのときの全酸素濃度および清浄度を調査した。長手方向にn数3~5で分析試料を採取して全酸素濃度および清浄度の平均値を用いた。清浄度の調査方法は、被窓面積165mm²の試料を線材の両端部分および中央部分の適当な位置から採取し、幅1μm以上の介在物個数を計数した。比較例は、任意のスラグ精錬方法で、上記組成に精錬し、また適宜強脱酸元素濃度の添加やスラグ組成制御による調整を行った結果、強脱酸元素が本発明例を外れた場合である。

【0080】表1に本発明例および比較例における全酸素濃度(T[O])、強脱酸元素濃度、清浄度および介在物組成の関係を示す。なお、清浄度は、測定した介在物個数Nと、比較例2における介在物個数N₀との比である介在物個数比N/N₀で表した。また介在物組成については、エネルギー分散型X線マイクロアナライザーで組成分析を行った。また、介在物組成形態制御性は、基本組成がS i O₂からなる介在物において、強脱酸元素の酸化物が51質量%以上を含む幅1μm以上の介在

	試験No.	Steel composition (mass ppm)						介在物個数比 N/N ₀	介在物制御性	
		T[O]	[Al]	[Ca]	[Mg]	[Ti]	[Zr]	[REM]		
inventive example	本発明例1	13	9.0	0.5	0.5	3.1	0.5	0.8	0.70	○
	本発明例2	12	5.0	1.4	0.9	3.4	0.8	0.5	0.66	○
	本発明例3	11	27.8	1.0	0.5	3.8	0.5	0.5	0.82	△(Al ₂ O ₃ 系)
Comparative example	比較例1	17	8.0	1.0	0.5	4.1	0.8	0.5	1.40	○
	比較例2	12	31.6	1.0	0.5	4.4	0.5	0.5	1.00	×(Al ₂ O ₃ 系)
	比較例3	15	9.7	2.3	0.8	3.7	0.5	0.5	1.04	×(CaO系)
	比較例4	13	5.8	1.0	2.2	4.2	0.5	0.5	1.44	×(MgO系)
	比較例5	13	9.9	1.0	0.8	11.0	0.5	0.5	1.45	×(TiO ₂ 系)
	比較例6	14	7.1	1.2	0.5	5.1	1.4	0.5	1.51	×(ZrO ₂ 系)
	比較例7	15	2.3	1.0	0.5	4.2	0.5	5.3	1.49	×(REM酸化物系)

【0084】

【発明の効果】本発明により、S i脱酸鋼中の全酸素濃度を15ppm以下に低減できるS i脱酸鋼とその製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】鋼中の全酸素濃度と介在物個数比(N/N₀)との関係を示すグラフである。

【図2】鋼中の[A 1]濃度と介在物中のA l₂O₃濃度との関係を示すグラフである。

【図3】鋼中の[C a]濃度と介在物中のC a O濃度との関係を示すグラフである。

【図4】鋼中の[M g]濃度と介在物中のM g O濃度と

物が20個中4個以上検出された場合を×、20個中1個から4個未満検出された場合を△、1個未満(検出されない場合を意味する)を○として評価した。

【0081】本発明例1、2は、鋼中の全酸素濃度が低く、介在物個数比も小さく、強脱酸元素由来する介在物もなかった。本発明例3は、A l₂O₃系介在物が若干検出されたが全酸素濃度が低く、介在物個数比も比較的小さかった。

【0082】一方比較例1は、鋼中の全酸素濃度が15ppmを越えた場合であるが、介在物個数比が大であった。比較例2は鋼中の[A 1]が31.5ppmの場合であるが、全酸素濃度が低い割に介在物個数比が大であり、A l₂O₃系介在物が多く検出された。比較例3は、鋼中の[C a]濃度が2.3ppmの場合であるが、介在物個数比が大であり、C a O系介在物が多く検出された。比較例4は、[M g]濃度が2.2ppmの場合であるが、介在物個数比が大であり、M g O系介在物が多く検出された。比較例5は、鋼中の[T i]濃度が11.0ppmの場合であるが、介在物個数比が大であり、T i O₂系介在物が多く検出された。比較例6は、鋼中の[Z r]濃度が1.4ppmの場合であるが、介在物個数比が大であり、Z r O₂系介在物が多く検出された。比較例7は鋼中の[REM]濃度が5.3ppmの場合であるが、介在物個数比が大であり、REM酸化物系介在物が多く検出された。

【0083】

【表1】

ratio of
number of
inclusion

control
of inclusion

Steel composition

の関係を示すグラフである。

【図5】鋼中の[T i]濃度と介在物中のT i O₂濃度との関係を示すグラフである。

【図6】鋼中の[Z r]濃度と介在物中のZ r O₂濃度との関係を示すグラフである。

【図7】鋼中の[REM]濃度と介在物中のR e₂O₃濃度との関係を示すグラフである。

【図8】鋼中の[S i]濃度と介在物個数比との関係を示すグラフである。

【図9】スラグ中の(アルカリ金属酸化物)の配合量と溶鋼中の全酸素濃度との関係を示すグラフである。

【図10】スラグ中の(Z r O₂)の配合量と溶鋼中の

全酸素濃度との関係を示すグラフである。

【図11】スラグ中の(ZrO_2)配合量をパラメータとしたスラグ中の(Na_2O)濃度と溶鋼中の全酸素濃度との関係を示すグラフである。

【図12】(Na_2O):5%、(Li_2O):1%および(ZrO_2):1%になるように配合したスラグを使用または使用しないときの溶鋼中の[Si]濃度と溶鋼中の全酸素濃度との関係を示すグラフである。

【図13】(Na_2O):5%、(Li_2O):1%および(ZrO_2):1%になるように配合したスラグを使用または使用しないときのスラグ塩基度(CaO/SiO_2 質量比)と溶鋼中の全酸素濃度との関係を示すグラフである。

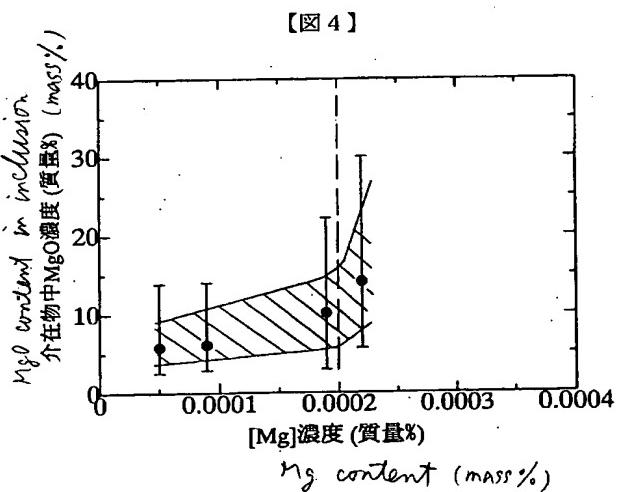
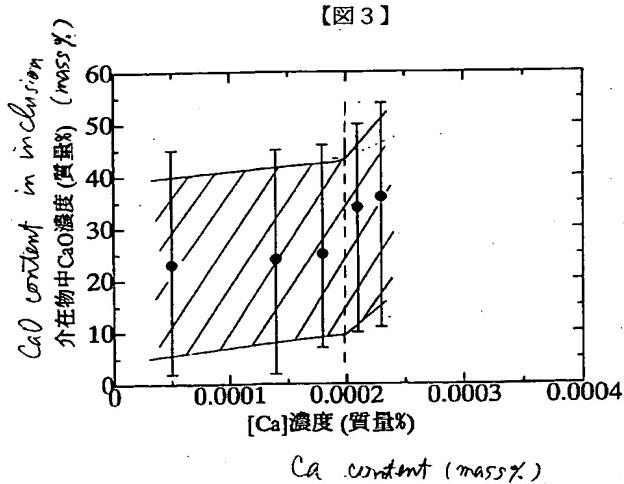
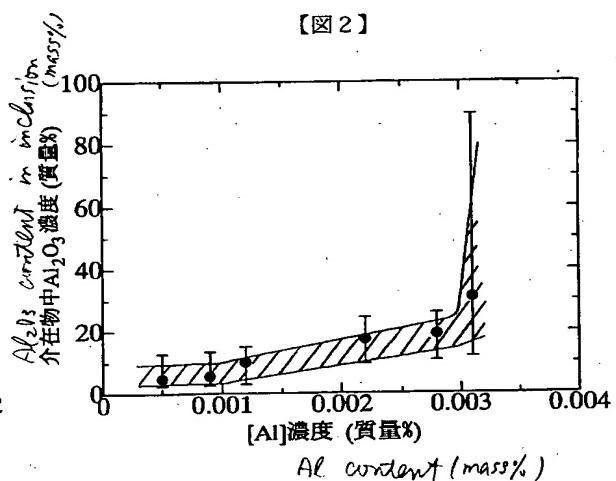
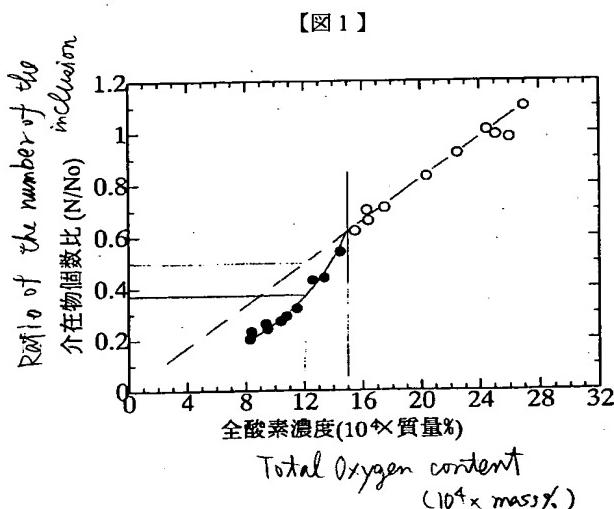
【図14】(Na_2O):5%、(Li_2O):1%および(ZrO_2):1%になるように配合したスラグを使

用または使用しないときのスラグ中の(Al_2O_3)濃度と溶鋼中の全酸素濃度との関係を示すグラフである。

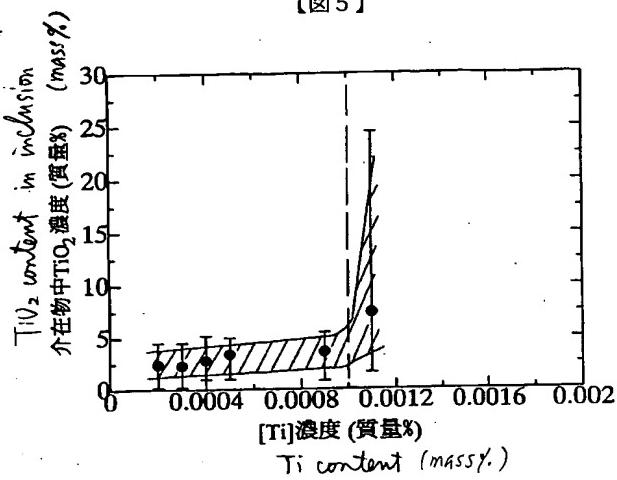
【図15】(Na_2O):5%、(Li_2O):1%および(ZrO_2):1%になるように配合したスラグを使用または使用しないときのスラグ中の(MgO)濃度と溶鋼中の全酸素濃度との関係を示すグラフである。

【図16】(Na_2O):5%、(Li_2O):1%および(ZrO_2):1%になるように配合したスラグを使用または使用しないときのスラグ中の(FeO)と(MnO)との合計濃度と溶鋼中の全酸素濃度との関係を示すグラフである。

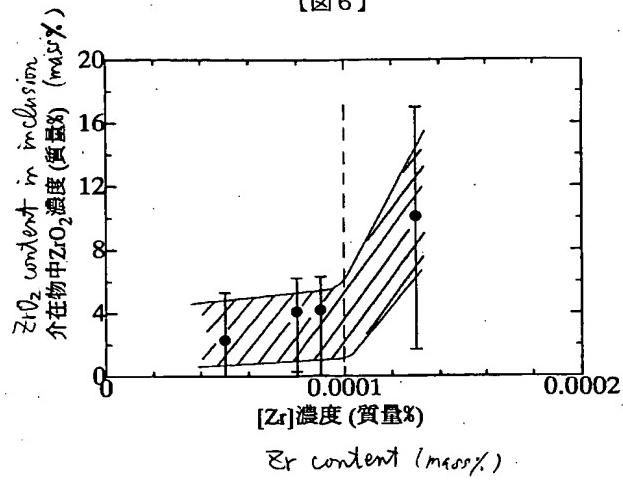
【図17】(Na_2O):4%および(ZrO_2):1%になるように配合したスラグと配合しない場合における鋼中の全酸素濃度との関係を示すグラフである。



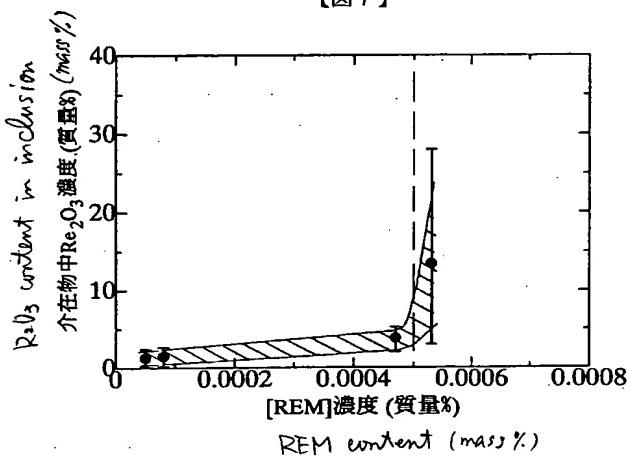
【図5】



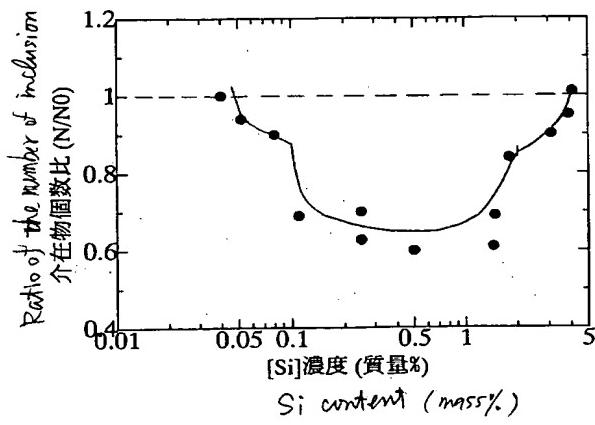
【図6】



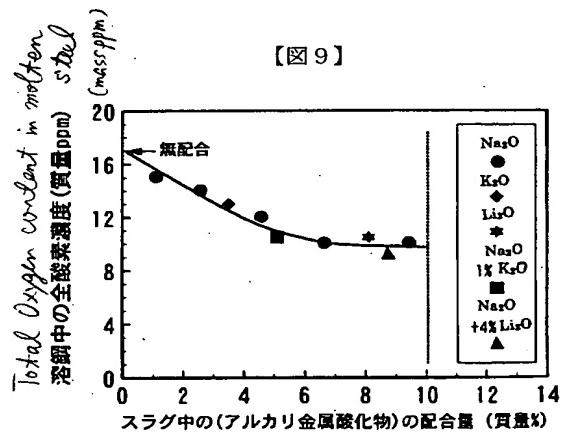
【図7】



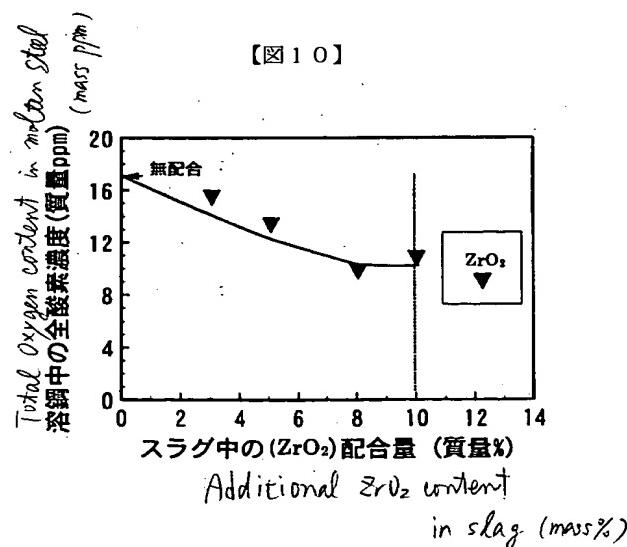
【図8】



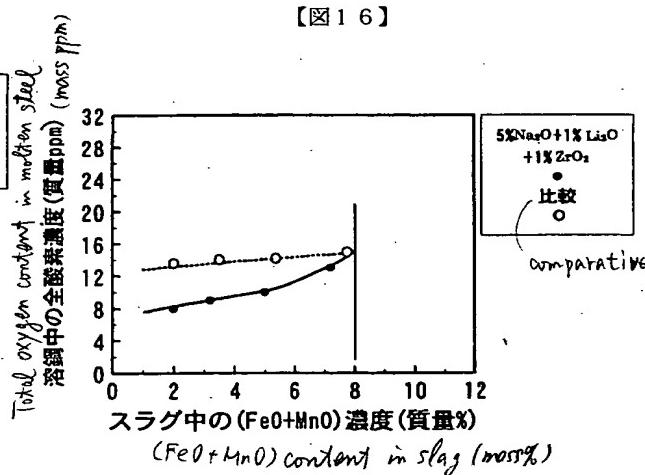
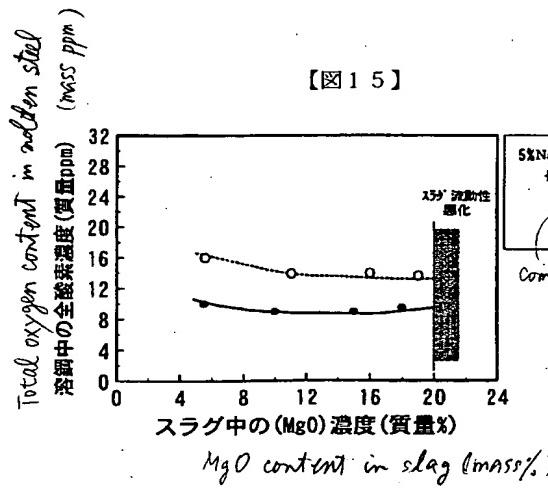
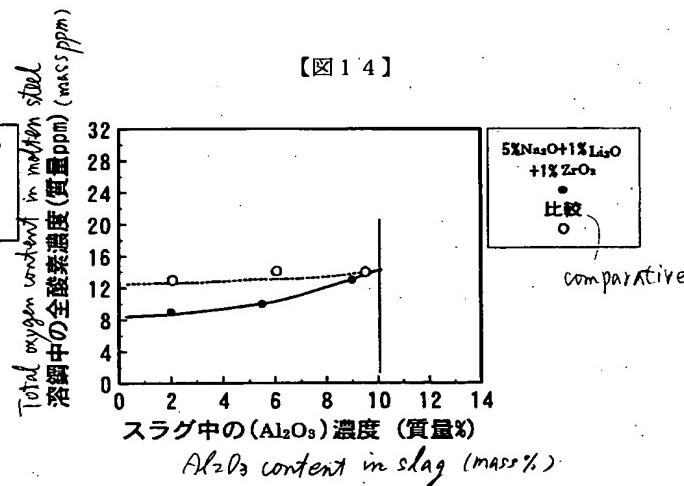
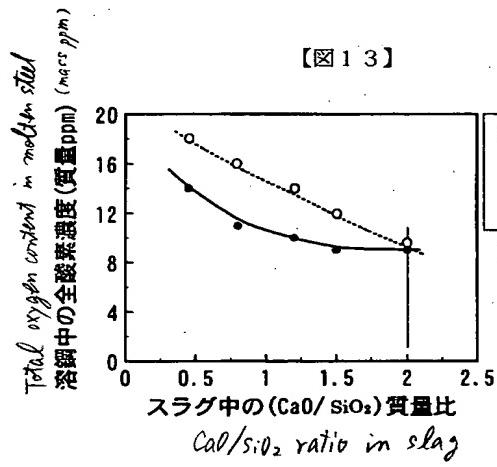
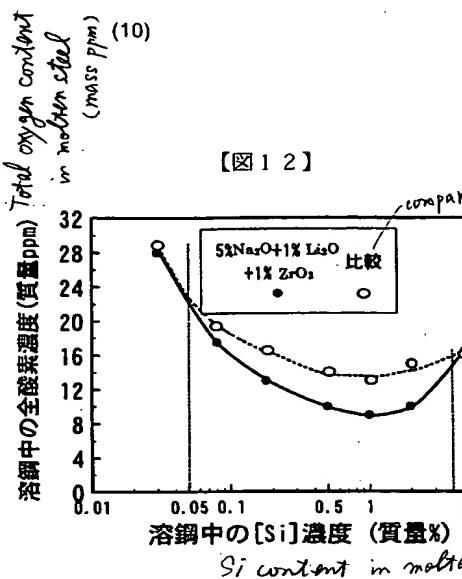
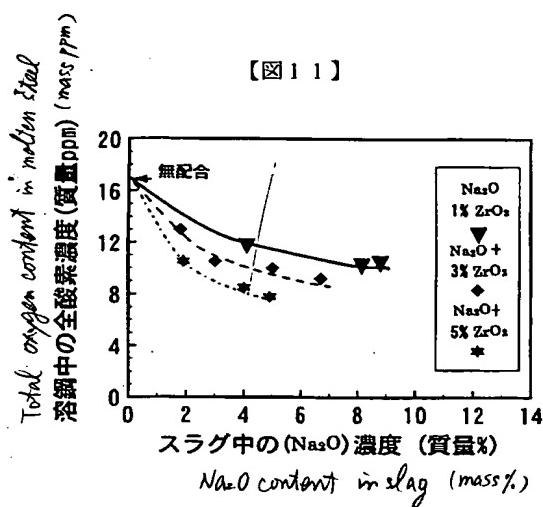
【図9】

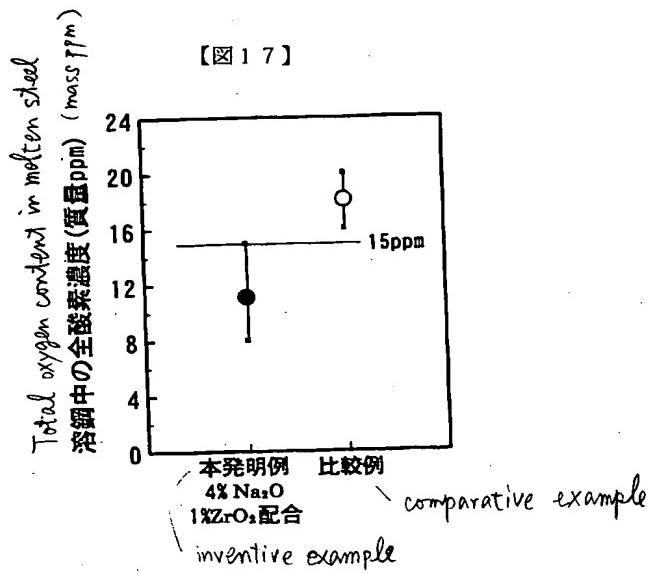


Additional alkali metal oxide
content in slag (mass%)



Additional ZrO_2 content
in slag (mass%)





フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷
C 22 C 38/06

識別記号

F I
C 22 C 38/06

テマコード (参考)